

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001489

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-165711  
Filing date: 03 June 2004 (03.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   6 月   3 日  
Date of Application:

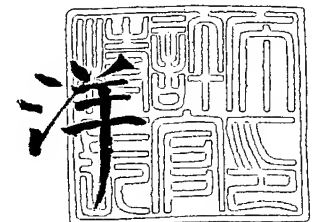
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 6 5 7 1 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 1 6 5 7 1 1 ]

出   願   人            三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J18136A1  
【提出日】 平成16年 6月 3日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C09D 5/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社  
                        横浜技術研究所内  
    【氏名】 野村 美菜  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式  
                        会社商品開発研究所内  
    【氏名】 中村 淳一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式  
                        会社商品開発研究所内  
    【氏名】 田中 基巳  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006035  
    【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108578  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 詔男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100089037  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡邊 隆  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094400  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 三義  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107836  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西 和哉  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108453  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

共重合体を含む被覆成分と平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカとを含有した塗膜であって、前記共重合体 100 質量部に対してコロイダルシリカを固形分含有量で 0.5～20 質量部含有し、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める塗膜表面に対する面積が 35% 以上であることを特徴とする塗膜。

**【請求項 2】**

共重合体を含む被覆成分と、平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカを前記共重合体 100 質量部に対して固形分含有量で 0.5～20 質量部を含有した塗料を塗布し、塗膜表面に対してコロイダルシリカを面積比で 35% 以上露出させることを特徴とする塗膜の製造方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載の塗膜を有する塗装物。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗膜、その製造方法、及びその塗膜の形成された塗装物

【技術分野】

【0001】

本発明は塗膜、その製造方法、及びその塗膜の形成された塗装物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、塗料分野においては、環境保全、安全衛生の面から有機溶剤系塗料から水性塗料への移行が急速に進みつつある。しかし、水性塗料は耐候性、耐水性、ことに耐汚染性の塗膜性能が溶剤系に比べて低位であり、解決すべき課題が多いのが現状である。

これらの課題の解決を目的とした水性塗料の開発及び塗膜の積層方法の開発は種々行われている。例えば、水性塗料用の樹脂としては、乳化重合によるアクリル樹脂のエマルションが、得られる塗膜の耐候性等が比較的良好であるという特長を有するので、注目されている。また、水性エマルションを用いて、下塗り、中塗り、上塗りにそれぞれ性能を付与して積層塗装し、積層材全体として耐汚染性などの塗膜性能を付与する工夫などがなされている。

耐汚染性向上の技術手法としては、(i)塗膜の硬度を高くする（樹脂のガラス転移温度  $T_g$  を高くする）方法、(ii)塗膜表面を親水化し、雨水で汚染物質を洗い流す自浄作用を付与する方法、(iii)帯電性を制御して、静電氣的な汚れを付着し難くする方法などが挙げられる。

しかし、(i)のようにガラス転移温度を高くして塗膜の硬度を高くすると造膜性が低下し、冬場にヒビなどが発生する（凍害性）問題があり、また、耐汚染性の大幅な改善は困難である。(ii)のように塗膜表面を親水化する手法において、モノマー組成的な親水化は耐候性が低下する問題があり、また界面活性剤等の添加は耐水性が低下し、耐汚染性の効果の持続にも問題がある。(iii)のように帯電性を制御する手法において、帯電防止剤の添加は耐候性、耐水性に悪影響を及ぼし、効果の持続性にも問題がある。

【0003】

上記問題を解決し、水性塗料の性能を向上させる手段として、無機物を含有させる手法が知られている。例えば、特許文献1には、ビニルシランとアクリル系モノマーを共重合した水性エマルションにコロイダルシリカを含有させた被覆組成物が提案されており、塗膜の耐熱性、耐水性、密着性に優れるという特徴を有する。

しかし、この被覆組成物は、該水性エマルションの固形分100質量部に対して、固形分含量500～20000質量部という多量のコロイダルシリカを必要としている。コロイダルシリカを多量に用いると、塗膜の透明性、被覆組成物の貯蔵安定性、塗装作業性が劣るという問題点がある。

これに対して、特許文献2には、シリコンポリマーとアクリル系ポリマーとをシランカップリング剤でグラフトさせたエマルションとコロイダルシリカからなり、共重合体100質量部に対してコロイダルシリカの含有量を1～300質量部として、貯蔵安定性を改善し、且つ耐汚染性に優れた被覆組成物が提案されている。

しかしながら、塗膜の耐候性については必ずしも十分ではなかった。

また、特許文献3や特許文献4などでは、セメント系材料の表面塗装において、下塗り、中塗り、上塗りの多層構成にして、それらの全てにシリケート又はシリカゾルを配合し、積層材全体の静電気滞留を防ぐことにより、静電気による汚れ付着を防止し、塗膜に耐汚染性を付与する手法が提案されている。

しかし、下塗り、中塗り、上塗りのどれが一層が樹脂のみの塗膜であると、静電気滞留が起きて、汚れが付着するという問題があった。

【特許文献1】特公平1-41180号公報

【特許文献2】特開平9-165554号公報

【特許文献3】特公昭53-34141号公報

【特許文献4】特開平5-96234号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明は前記課題を解決する為になされたもので、多層構成にせずとも、優れた耐汚染性を発現し、且つ、透明性、耐候性、耐凍害性に優れた塗膜を目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明者らは鋭意検討した結果、被覆成分と少量のコロイダルシリカからなる水性塗料を用いて、単なるコロイダルシリカの分散ではなく、形成される塗膜構造に下記特徴をもたせることにより、著しい親水性と制電性を付与し、耐汚染性に極めて優れ、かつ、透明性、耐候性、耐凍害性を発現する塗膜となることを見出した。

即ち、本発明の塗膜は、共重合体を含む被覆成分と平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカとを含有した塗膜であって、前記共重合体100質量部に対してコロイダルシリカを固形分含有量で0.5～20質量部含有し、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める塗膜表面に対する面積が35%以上であることを特徴とするものである。

ここで、塗膜表面におけるコロイダルシリカ由来のシリコン濃度が10～25atm%であることが望ましい。

また、共重合体がアクリル系樹脂であり、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体単位を0.5～20質量%含有することが望ましい。

本発明の塗膜の製造方法は、共重合体を含む被覆成分と、平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカを前記共重合体100質量部に対して固形分含有量で0.5～20質量部を含有した塗料を塗布し、塗膜表面に対してコロイダルシリカを面積比で35%以上露出させることを特徴とするものである。

本発明の塗装物は、上記塗膜を有するものである。

**【発明の効果】****【0006】**

本発明によれば、コロイダルシリカを添加する際に、有機溶剤を予めコロイダルシリカと混合せしめ、これを共重合体に添加することにより、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める面積をより大きくさせることが可能となり、少量のコロイダルシリカで、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める面積を非常に大きくさせ、効率的かつ効果的に著しい親水性と制電性による耐汚染性と透明性、耐候性、耐凍害性が良好な性能を有する塗膜となる。

また、本発明の塗料は、前述した方法以外にも、共重合体とコロイダルシリカを含有する成分に対して有機溶剤を添加した後にこれを硬化させる方法や、共重合体に有機溶剤を添加した後、速やかにコロイダルシリカを添加する配合方法等によっても製造できる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0007】**

本発明の塗膜は、共重合体を含む被覆成分と平均粒子径が1～60nmのコロイダルシリカとを含有した塗料を用いて成膜した塗膜であって、その塗膜中に占めるコロイダルシリカの固形分含有量が（共重合体100質量部に対して）0.5～20質量部、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める面積が、35%以上となるようにしたものである。

そして、被覆成分は、塗膜に成膜性、耐久性、耐候性、耐水性等を与える必須成分である。また、コロイダルシリカは塗膜に耐汚染性や制電性、硬さ、耐候性を与える成分である。

以下に詳説する。

**【コロイダルシリカ】**

本発明では、コロイダルシリカが塗膜の表面に特定の割合で存在する。そのようにすることで、露出、分散させたコロイダルシリカが塗膜に著しい親水性を付与し、雨水による自浄作用を発揮させるようになる。さらに、コロイダルシリカ粒子同士が塗膜表面で接触するようになるので、塗膜表面が導電性を持ち、静電気による汚れの付着が抑制される。

これらの結果、この塗膜は優れた耐汚染性を発揮する。

塗膜全体に占めるコロイダルシリカの量は、被覆成分に含まれる共重合体100質量部に対して固形分含有量で0.5~20質量部である。この含有量が0.5質量部以上であることにより塗膜の耐汚染性が向上する。他方、20質量部以下であることにより塗膜の透明性、耐候性、耐水性、及び耐凍害性を低下させることなく塗膜の耐汚染性、制電性、水接触角をさらに向上することができる。また、20質量部を超えると塗膜の白化が生じる。より好ましい含有量は、1~18質量部である。

#### 【0008】

塗膜表面に対して、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める面積は35%以上である。塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める面積が35%未満であると十分な耐汚染性と制電性、耐候性が得られない。より好ましくは40%以上である。

尚、塗膜の表面のコロイダルシリカが占める面積は、塗膜表面の走査型電子顕微鏡写真の二次電子像を画像処理することにより得られる。また、コロイダルシリカに覆われていない被覆成分の分布状態や大きさは、走査型電子顕微鏡の二次電子像を用いて目視で判断することができる。具体的な電子顕微鏡写真撮影条件と画像処理に用いたソフトウェアの一例を以下に挙げる。

##### ○電子顕微鏡写真

日本電子製 JSM-6340F型 電界放射形走査型電子顕微鏡

加速電圧 2.5kV、倍率 50,000倍、作動距離 6mm

##### ○画像処理解析

Planetron Inc. Image-Pro Plus

尚、成膜時にコロイダルシリカは共重合体粒子の間をすり抜けるように塗膜表面に浮上し、共重合体粒子を覆うような形で成膜すると考えられる。従って、塗膜の表面形態について、コロイダルシリカに覆われていない共重合体部分の形状は、被覆成分中の共重合体粒子の形状を反映し、円形又はそれに近い形状、もしくはそれらが付着した形状が主となる。電子顕微鏡写真において、これらとコロイダルシリカのコントラストが不十分であると実態に即した画像処理結果が得られにくい。従って電子顕微鏡写真のデジタル画像にコントラストを付ける為にPhoto Shopなどのソフトウェアで処理してから画像処理することも有効である。

#### 【0009】

また、塗膜表面においてコロイダルシリカに覆われていない共重合体部分の直径が0~1 $\mu$ mで、均等に分布していることが好適である。共重合体粒子がコロイダルシリカに覆われずに露出している部分が過剰に大き過ぎたり、共重合体の露出している部分が塗膜の一部に偏っていたりすると、塗膜全体の耐汚染性が顕著に発現しない。

さらに、塗膜の表層におけるコロイダルシリカ由来のシリコン濃度は10atm%以上であることが好適である。10atm%未満であると塗膜の耐汚染性、制電性が低位になる。他方、25atm%以下であることが好適である。

塗膜の表層におけるコロイダルシリカ由来のシリコン濃度は、X線光電子分光法にて求められる。具体的なX線光電子分光法の測定条件の一例を以下に示す。

##### ○X線光電子分光法

VG社 ESCA LAB 220iXL

X線源 単色化Al $k\alpha$ , 200W

レンズモード Large XLモード

Pass Energy 100eV(wide scan)

20eV(narrow scan)

#### 【0010】

本発明で用いるコロイダルシリカの平均粒子径は1~60nmである。より好ましくは40nm未満である。コロイダルシリカの粒径が60nm以下であることにより、成膜時にコロイダルシリカが塗膜表層に浮上し易くなり、塗膜表層において、コロイダルシリカが被覆成分の共重合体の粒子間隙を密に埋めるように成膜し、共重合体とコロイダルシリ



カ、あるいはコロイダルシリカ同士が化学結合又は物理吸着して塗膜表面に存在するようになり、耐汚染性が発揮される。また、コロイダルシリカの平均粒子径が60nmよりも大きいと塗膜表面に当たる光を乱反射するようになり、塗膜が白く見えるなどの問題が生じる。

#### 【0011】

本発明の要件を満たせば、コロイダルシリカとしては市販品を適用でき、水を分散媒にしたものでも有機溶剤を分散媒としたものでも良い。

例えば、酸性を示す水性コロイダルシリカとしては、商品名：スノーテックスOX S ( $\text{SiO}_2$  固形分10%)、スノーテックスOS ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスO ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスO-40 ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、スノーテックスOL ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスOUP ( $\text{SiO}_2$  固形分15%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20Q (旭電化工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分20%)、カタロイドSN (触媒化成工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分20%)、シリカドール-20A (日本化学工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分20%)などが挙げられる。

アルカリ性を示す水性コロイダルシリカとしては、例えば、商品名：スノーテックスXS ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックス20 ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックス30 ( $\text{SiO}_2$  固形分30%)、スノーテックス40 ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、スノーテックス50 ( $\text{SiO}_2$  固形分50%)、スノーテックスC ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスN ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスS ( $\text{SiO}_2$  固形分30%)、スノーテックスCM ( $\text{SiO}_2$  固形分30%)、スノーテックスUP ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックス20L ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、スノーテックスXL ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、スノーテックスZL ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、MP-2040 ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、MP-4540M ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、スノーテックスPS-S ( $\text{SiO}_2$  固形分19%)、スノーテックスPS-M ( $\text{SiO}_2$  固形分20%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20 ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、アデライトAT-20N ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、アデライトAT-20A ( $\text{SiO}_2$  固形分20%) (以上は旭電化工業(株)製)、カタロイドS-20H ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、カタロイドSI-30 ( $\text{SiO}_2$  固形分30%)、カタロイドSI-80P ( $\text{SiO}_2$  固形分40%)、カタロイドSA ( $\text{SiO}_2$  固形分30%) (以上は触媒化成工業(株)製)、シリカドール-20 ( $\text{SiO}_2$  固形分20%)、シリカドール20B ( $\text{SiO}_2$  固形分20%) (以上は日本化学工業(株)製)などが挙げられる。

カチオン性コロイダルシリカとしては、スノーテックスAK (日産化学工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分19%)、アデライトCT-100 (旭電化工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分20%)、シリカドール-20P (日本化学工業(株)製、 $\text{SiO}_2$  固形分20%)などが挙げられる。

本発明においては、これらのコロイダルシリカを単独で、或いは2種以上を組み合わせで使用することができる。

#### 【0012】

##### [被覆成分]

被覆成分は共重合体を主成分とする。

そのような共重合体としては、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル系樹脂等種々挙げられるが、耐候性の観点からアクリル系樹脂が好ましい。

アクリル系樹脂の製法としては、乳化重合又は溶液重合後に水希釈する方法、溶液重合後に水希釈し脱溶剤する方法などが挙げられ、これらの製法により得られる水性被覆組成物を塗料として利用することが良く、より好ましくは乳化重合により得られる水性被覆組成物が良い。

#### 【0013】

本発明において共重合体に用いられる共重合成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-ブ

ロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-アミル (メタ) アクリレート、*i*-アミル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等の炭素数1~18のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート類；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、*p*-*t*-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート等のシクロアルキル (メタ) アクリレート類；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-(3-) ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート等のヒドロキシ基含有ラジカル重合性単量体類；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ヒドロキシ (ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、オクトキシ (ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシ (ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド) モノ (メタ) アクリレート等のポリアルキレンオキシド基含有 (メタ) アクリレート類；*p*-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシシクロアルキル (メタ) アクリレート類；ラクトン変性ヒドロキシ基含有ラジカル重合性単量体類；2-アミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-アミノプロピル (メタ) アクリレート、2-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノアルキル (メタ) アクリレート類；(メタ) アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等の多官能性 (メタ) アクリレート類；ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛等の金属含有ラジカル重合性単量体；2-(2'-ヒドロキシ-5'- (メタ) アクリロキシエチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾールや、1-(メタ) アクリロイル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ) アクリロイル-4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ) アクリロイル-4-アミノ-4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の耐紫外線基含有 (メタ) アクリレート；ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレートメチルクロライド塩、アリル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロニトリル、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート等の他の (メタ) アクリル系単量体；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ピバリンアルデヒド、ジアセトン (メタ) アクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート等のアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基含有単量体；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等の芳香

族ビニル系単量体；1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエン等の共役ジエン系単量体；(メタ)アクリル酸や、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸やそのハーフエステル等、2-(メタ)アクリロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有単量体；酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピオン酸ビニル等のラジカル重合性単量体；及び後述するグラフト交叉剤を有するシリコーンポリマー、さらに、必要に応じて、グリシジル(メタ)アクリレート等のオキシラン基含有ラジカル重合性単量体やN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル化合物等の自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体が挙げられるが、ラジカル重合可能なものであればこれらに限られるものではない。

#### 【0014】

また、本発明においては、塗膜の耐汚染性、耐候性及び耐水性の観点から、共重合体は加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を含むことが望ましい。特に、共重合体中において、0.5～20質量部含有することが好ましい。この含有量が0.5質量部以上であることにより、塗膜の耐汚染性、耐候性及び耐水性がより向上する。他方、20質量部以下であることにより、塗膜の耐凍害性を低下させることなく耐汚染性、耐候性及び耐水性をさらに向上できる。より好ましい含有量は、1～15質量部である。

さらに、この加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体によって、共重合体とコロイダルシリカの結着やコロイダルシリカの塗膜表面への露出量を改善させ、耐汚染性、耐候性をより向上させることができる。

#### 【0015】

この加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性、耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類が特に好ましい。

#### 【0016】

上述した共重合成分以外の共重合成分の中でも、グラフト交叉点を有するシリコーンポリマーを用い、特定の構造を有する共重合体とすることにより、より高度な塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び耐凍害性を発現することができる。

共重合体の特定の構造とは、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする共重合体ブロック(I)と、上記のラジカル重合性単量体及び加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体を繰り返し単位とする共重合体ブロック(II)と、該重合体ブロック(I)と該重合体ブロック(II)に共重合したケイ素含有グラフト交叉単位(III)とで構成されるグラフトブロック共重合体である。

## 【0017】

グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック (I) は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン、ジメチルサイクリックス (ジメチルシロキサン環状オリゴマー 3~7 量体混合物) 等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を原料として合成することができる。得られる樹脂の熱安定性等の性能やコストを考慮すると、重合体ブロック (I) の原料として最も好適なのは、ジメチルシロキサン環状オリゴマーである。

また、重合体ブロック (I) の質量平均分子量は 10,000 以上であることが好ましい。質量平均分子量が 10,000 未満では、得られる塗膜の耐久性が低下する傾向にある為である。より好ましくは 50,000 以上である。

## 【0018】

グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック (II) に用いられるラジカル重合性単量体としては、上記の加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を含むことが必要であり、その他の共重合成分を必要に応じて適宜選択して使用できる。

重合体ブロック (II) は、グラフトブロック共重合体 100 質量部中、50~99.7 質量部の範囲内で含有されていることが好ましい。重合体ブロック (II) の含有量が 50 質量部以上であれば、塗膜の硬度、強度及び耐汚染性が向上する傾向にある。また、99.7 質量部以下であれば、塗膜の耐候性、耐水性及び耐凍害性の低下を抑制できる傾向にある。より好ましい含有量は、60~99 質量部である。

## 【0019】

グラフトブロック共重合体を構成するケイ素含有グラフト交叉剤 (III) は、得られる塗膜の透明性を確保する成分である。このケイ素含有グラフト交叉剤 (III) としては、例えば、分子中に 1 個以上の加水分解性シリル基、及び 1 個以上のビニル重合性官能基又はメルカプト基を含有する化合物が挙げられる。加水分解性シリル基としては、重合反応性、取り扱いの容易さ、コスト等を考慮すると、アルコキシシリル基が好ましい。

このケイ素含有グラフト交叉剤 (III) の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルシラン類；などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性及び耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類、メルカプトアルキルシラン類が特に好ましい。これらは必要に応じて 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

ケイ素含有グラフト交叉剤 (III) は、グラフトブロック共重合体中のケイ素原子の含

計 100 モル%を基準にして、0.5～50 モル%の範囲内であることが好ましい。この含有量が 0.5 モル%以上であれば塗膜の透明性が向上する傾向にあり、50 モル%以下であれば塗膜性能が向上する傾向にある。より好ましい含有量は、1～15 モル%である。含有量が 1 モル%以上であれば得られる塗膜の透明性が極めて良好となり、15 モル%以下であれば乳化重合の際のラテックス安定性が良好となる。

#### 【0020】

重合体ブロック (I) 及びケイ素含有グラフト交叉剤 (III) の合計量は、グラフトブロック共重合体 100 質量部中、0.3～50 質量部の範囲内で含有されていることが好ましい。重合体ブロック (I) 及びケイ素含有グラフト交叉剤 (III) の合計量が 0.3 質量部以上であることにより、塗膜の耐候性、耐水性及び耐凍害性が向上する傾向にある。また、50 質量部以下であることにより、塗膜の硬度、強度の低下を抑制できる傾向にある。より好ましい含有量は、1～40 質量部である。

#### 【0021】

また、上記のその他の共重合成分の中でも、下記に示す特定のラジカル重合性単量体を共重合することにより、より高度な耐汚染性、耐候性、耐水性及び耐凍害性等の特性を発現することができる。

まず、水性塗料としての貯蔵安定性、顔料や添加物を加えて塗料化する際の配合安定性の点から、その他の共重合成分として、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を含有することが好ましい。この含有量は、水性被覆成分中の共重合体の合計を 100 質量部とするとき、0.1～10 質量部の範囲内が好ましい。この含有量が 0.1 質量部以上であると水性塗料の貯蔵安定性が向上し、本発明の水性塗料に顔料を入れて着色した場合、凝集物が発生するような問題を回避することができる。また、この含有量が 10 質量部以下であると、塗膜の耐候性及び耐水性を低下させることなく貯蔵安定性、配合安定性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、0.5～8 質量部である。

このエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、ビニル安息香酸、シュウ酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、5-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、マレイン酸ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは必要に応じて 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。

また、水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び各種基体に対する密着性の点から、その他の共重合成分として、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体及び／またはポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体を含有することが好ましい。この含有量は、被覆成分の共重合体の合計を 100 質量部とするとき、0.5～20 質量部の範囲内が好ましい。この含有量が 0.5 質量部以上であると水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び各種基体に対する密着性が向上し、20 質量部以下であると、塗膜の耐候性及び耐水性を低下させることなく水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性及び各種基体に対する密着性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、1～12 質量部である。

このヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

また、このポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒド

ロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等の末端ヒドロキシ型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体や、メトキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等のアルキル基末端型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

#### 【0022】

上述した被覆成分の共重合体は、公知のラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤、電解質、pH調整剤、中和剤等を適宜用いて、公知の方法で重合することができる。水性エマルジョン粒子径は、製造条件により任意に変更できるが、通常、平均粒子径が0.01～1μm程度とすることが好ましい。

#### 【0023】

被覆成分には、各種顔料、造膜助剤、粘性制御剤、消泡剤、顔料分散剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、防腐剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、可塑剤など各種添加剤を含有してもよく、さらに他のエマルジョン樹脂、水溶性樹脂、粘性制御剤、メラミン類等の硬化剤と混合して用いても良い。

造膜助剤としては、通常水性塗料で用いられているものが使用でき、例えば、炭素数5～10の直鎖状、分岐状又は環状の脂肪族アルコール類、芳香族基を含有するアルコール類；一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_n-\text{R}^1$ （ $\text{R}^1$ ：炭素数1～10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数）で示される（ポリ）エチレングリコール又は（ポリ）プロピレングリコール等のモノエーテル類、一般式 $\text{R}^2\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_n-\text{R}^3$ （ $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ ：炭素数1～10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数）で示される（ポリ）エチレングリコールエーテルエステル又は（ポリ）プロピレングリコールエーテルエステル類；トルエン及びキシレン等の芳香族系有機溶剤、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールのモノ又はジイソブチレート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノールアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール及び3-メチル-3-メトキシブタノールアセテート等が挙げられる。

#### 【0024】

成膜に際しては、例えば、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等の各種塗装法を適宜選択することができ、常温乾燥、又は40～200℃に加熱乾燥することで十分に成膜した塗膜を得ることができる。また、常温あるいは50℃程度の低温乾燥で塗膜を形成させた後、共重合体のガラス転移温度以上の加熱でエマルジョン粒子同士の結着を強固にして、より耐候性の良い塗膜とすることもできる。この際、塗膜表面に露出するコロダルシリカの多少の沈みが観測される為、短時間での加熱が有効である。

#### 【0025】

本発明の塗膜は、特にその塗膜形成箇所に制約はなく、種々の物品（便宜的に、基体と

称する)に成膜して塗装物とすることができる。そのような基体としては、例えば、セメントモルタル、スレート板、石膏ボード、押し出し成形板、発泡性コンクリート、金属、ガラス、磁器タイル、アスファルト、木材、防水ゴム材、プラスチック、珪酸カルシウム基材等が挙げられ、本発明の塗膜をこれらの各種基体の表面仕上げ等として位置付けることができる。すなわち、建築物、土木構造物等の躯体保護に使用する水性被覆組成物を始めとする様々な被覆用途に用いることが可能であり、工業上極めて有益である。

#### 【実施例】

##### 【0026】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

##### 〔ポリオルガノシロキサン共重合体水分散液の調製〕

環状ジメチルシロキサンオリゴマー3～7量体混合物95質量部と、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン5質量部、脱イオン水310質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1質量部からなる組成物を、ホモミキサーで予備混合し、圧力式ホモジナイザーを用いて200 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で強制乳化して、原料プレエマルションを得た。

次いで、水90質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸9質量部を、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置及び滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、攪拌下に、フラスコの内温を85℃に保ちながら、上記原料プレエマルションを4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間重合を進行させ、冷却して、ドデシルベンゼンスルホン酸と当モル量の水酸化ナトリウムを加えて、ポリオルガノシロキサン共重合体水分散液(SEm-1)を調製した。固形分は20%であった。

##### 【0027】

##### 〔実施例1〕

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプを備えたフラスコに、脱イオン水を70質量部及びアデカリアソープSR-10(旭電化(株)製、反応型アニオン性界面活性剤)を0.5質量部仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した後、下記表1に示す共重合体の構成成分であるラジカル重合性単量体の混合物を100質量部、脱イオン水を40質量部及びアデカリアソープSR-10を2質量部を予め乳化分散させたプレエマルション液と、過硫酸アンモニウム5%水溶液3質量部とを、3時間かけて2系列滴下した。この滴下中はフラスコの内温を80℃に保持し、滴下が終了してからさらに80℃で2時間保持した。その後、室温まで冷却し、28%アンモニア水溶液で中和した後、脱イオン水を添加して固形分濃度を45%に調整し、水性ビニル系樹脂分散液を得た。

次いでこの水性ビニル系樹脂分散液に、スノーテックスO(日産化学工業(株)製、コロイダルシリカ水分散液、SiO<sub>2</sub> 固形分=20%)をコロイダルシリカ固形分が10質量部になるように攪拌しながら添加して水性被覆組成物を得た。

その後、上記水性被覆組成物にイソプロパノールを10質量部になるように攪拌しながら添加した。

さらに、造膜助剤としてブチルセロソルブを25質量部添加して塗料とした。

得られた塗料を用いて表1に示す性状の塗膜を成膜し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性の物性試験を行った。その結果を下記表1に示す。

##### 〔実施例2～4〕

コロイダルシリカ水分散液の添加量及び種類、イソプロパノールの添加量を変更する以外は、実施例1と同様にした。詳細は下記表1に示す。

##### 〔実施例5、6〕

コロイダルシリカ水分散液とイソプロパノールを予め同固形分重量比混合し、共重合体に添加する配合方法を用い、コロイダルシリカの固形分含有量に合わせて上記混合液を添加する以外は、実施例1と同様にした。詳細を下記表1に示す。

##### 〔実施例7〕



イソプロパノールをエタノールに変更する以外は実施例 5 と同様にした。詳細を下記表 1 に示す。

〔実施例 8〕

実施例 1 におけるプレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物を表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にして作製して水性ビニル系樹脂分散液を得た。次いで、その水性ビニル系樹脂分散液に、スノーテックス O（日産化学工業（株）製、コロイダルシリカ水分散液、 $\text{SiO}_2$  固形分 = 20%）をコロイダルシリカ固形分が 10 質量部になるように攪拌しながら添加して水性被覆組成物を得た。

その後、上記水性被覆組成物にイソプロパノールを 10 質量部になるように攪拌しながら添加した。

さらに、造膜助剤としてブチルセロソルブを 25 質量部添加して塗料とし、得られた塗料を用いて表 1 に示す性状の塗膜を成膜し、各種評価を行った。

〔実施例 9、10〕

コロイダルシリカ水分散液とイソプロパノールの添加量を変更する以外は、実施例 8 と同様にした。詳細は下記表 1 に示す。

【0028】

〔比較例 1～3〕

実施例 1 におけるプレエマルション液のラジカル重合性単量体混合物とコロイダルシリカの量及び種類を表 2 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にして水性被覆組成物を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを 25 質量部添加して塗料を調整し、得られた塗料を用いて表 2 に示す性状の塗膜を成膜し、各種評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

〔比較例 4〕

コロイダルシリカを平均粒子径が 70～100 nm のコロイダルシリカ（シリカ含有量 40～41 質量%、日産化学工業（株）製、商品名：スノーテックス ZL）に変更した以外は、実施例 1 と同様にした。詳細は下記表 2 に示す。

【0029】

＜試験方法＞

（1）耐カーボン汚染性

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト # 100 処理鋼板、板厚 0.8 mm、縦 150 mm × 横 70 mm）に、評価用塗料を乾燥膜厚が 50  $\mu\text{m}$  になるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

カーボン MA 100（三菱化学（株）製）の 10% 水溶液を評価用塗板の表面に塗布し（カーボン汚染）、50℃で2時間乾燥させた後、塗膜表面を水で洗浄し、乾いた布で塗膜表面を拭き取った。

このようにしてカーボン汚染処理を行い、カーボン汚染を行う前と、カーボン汚染を行なって洗浄した後の明度差  $\Delta L$  を色差計で測定し、以下の基準で判定した。

「◎」：1.0 未満

「○」：1.0 以上、2.0 未満

「×」：2.0 以上

（2）耐屋外曝露汚染性

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト # 100 処理鋼板、板厚 0.8 mm、縦 300 mm × 横 100 mm）上に、中塗りとしてダイヤナール L X-2011（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PVC = 40%）を乾燥膜厚が 50  $\mu\text{m}$  になるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、評価用塗料を乾燥膜厚が 50  $\mu\text{m}$  になるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

縦 300 mm × 横 100 mm の評価用塗板を上方から 3 分の 1 の長さのところで、内角が 135 度になるように折り曲げ、その評価用塗板を名古屋市東区で南面に向かせ、面積



の狭い面（上部面）が上部になるように、面積が広い面（垂直面）を垂直に立てて設置し、2003年4月～9月の6ヶ月間暴露した後、上部面の塗膜の暴露前後における明度差 $\Delta L$ を色差計により測定し、垂直面は雨筋汚れの有無を目視にて評価した。判定基準を以下に示す。

（上部面の塗膜の暴露前後における明度差 $\Delta L$ ）

- 「◎」 : 2.5 未満
- 「○」 : 2.5 以上、5.0 未満
- 「○△」 : 5.0 以上、7.5 未満
- 「△」 : 7.5 以上、10.0 未満
- 「×」 : 10.0 以上

（垂直面の雨筋汚れの有無）

- 「◎」 : 雨筋汚染なし
- 「○」 : わずかに雨筋汚染が見られる
- 「×」 : 明らかに雨筋汚染が見られる

### 【0030】

#### （3）耐候性

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、評価用塗料を乾燥膜厚が $50\mu\text{m}$ になるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

この評価用塗板を70mm×50mmの大きさに切り取り、ダイプラ・メタルウエザーKU-R4-W型（ダイプラ・ウィンテス（株）製）内に、この評価用塗板を設置して、試験サイクル：照射6時間／結露2時間、UV強度： $65\text{mW}/\text{cm}^2$ 、ブラックパネル温度：照射時63℃／結露時30℃、湿度：照射時50%RH／結露時96%RHの条件で、800時間経過後の60°グロスの保持率を耐候性の指標とし、以下の基準で判定した。

- 「◎」 : 90%以上
- 「○」 : 80%以上、90%未満
- 「○△」 : 70%以上、80%未満
- 「△」 : 60%以上、70%未満
- 「×」 : 60%未満

#### （4）耐凍害性

石膏スラグパーライト板（厚さ12mm）にシーラーとしてダイヤナールLX-1010（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PWC=40%）を塗着量が $90\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ （wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、中塗りとしてダイヤナールLX-2011（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PWC=40%）を塗着量が $90\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ （wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、評価用塗料を塗着量が $90\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ （wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

ASTM-C666A法によって測定（200サイクル）し、以下の基準で判定した。

- 「◎」 : クラック、光沢変化なし
- 「○」 : クラックないが、光沢やや低下
- 「△」 : 軽微なクラック発生
- 「×」 : 著しいクラック発生

#### （5）透明性

評価用塗料を乾燥膜厚が $50\mu\text{m}$ になるようにガラス板上にスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

その透明性を目視評価した。

### 【0031】

#### （6）水接触角

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、評価用塗料を乾燥膜厚が50 $\mu$ mになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

協和界面科学（株）製CA-X150型FACE接触角計を用いて、0.4 $\mu$ L（画面上目盛り；3目盛り）の水滴を滴下し、30秒経過後の水接触角を測定した。

（7）制電性

評価用塗料を乾燥膜厚が50 $\mu$ mになるようにPETフィルム板上にスプレー塗装し、110℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板とした。

これを約4cm角に切り出して、シシド静電気株式会社製 STATIC HONES TMETER S-5109に供試し、JIS L 1094に示される半減期測定を行った。この際、プラス10kVの印加を30秒行った後、印加を止め、ターンテーブルを回転させたまま印加開始より180秒間測定を行った。

【0032】

【表1】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性被覆組成物	共重合体	t-BMA	22	22	22	22	22	22	20	20	20
		γ-メタクリロイルオキシプロピルメチシレン	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		SEm-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		MAA	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		2-HEMA	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		St	3	3	3	3	3	3			
		MMA							28	28	28
		n-BMA	46	46	46	46	46	46	21	21	21
		2-EHA	13	13	13	13	13	13	15	15	15
		スノ-テックスO(固形分換算量)	10	5	18		5	2.5	5	10	5
塗膜性状	コロイダルシカ	スノ-テックス20(固形分換算量)				5					
	有機溶剤	イソプロパノール	10	5	5	5	5	2.5	10	5	5
		エタノール						5			
評価結果	塗膜表面のコロイダルシカが占める面積 [%]	83	70	86	76	78	59	81	83	45	86
	コロイダルシカ由来のSiの原子数比 [atm%]	21	14	23	16	17	12.5	17.5	21	11	22
	耐カーボン汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	上部面(∠L)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐屋外曝露汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	垂直面(雨筋汚れ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐凍害性	○	◎	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○
	透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
	水接触角 [°]	14	28	13	25	19	30	19	14	20	13
配合割合は質量部換算である。	制電性[秒]	15	21	14	19	15	21	15	15	15	14

配合割合は質量部換算である。

【0033】

【表2】

		比較例			
		1	2	3	4
水性被覆組成物	t-BMA	25	25	20	22
	γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルシラン			5	5
	SEM-1	10	5	5	5
	MAA	2	2	2	2
	2-HEMA	4	4	4	4
	St		3		3
	MMA	30		28	
	n-BMA	19	48	21	46
	2-EHA		13	15	13
	n-BA	10			
コイタリシカ	スノーテックスO (固形分として)	5	5	30	
	スノーテックスZL (固形分として)				5
塗膜性状	塗膜表面のコイタリシカが占める面積 [%]	※1	20	88	10
	コイタリシカ由来のSiの原子数比 [atm%]	9	9	23	6
評価結果	耐カーボン汚染性	x	x	◎	x
	耐屋外曝露汚染性	x	x	◎	△
	上部面 (△L)	x	x	◎	x
	垂直面 (雨筋汚れ)	x	x	◎	x
	耐候性	△	○	△	○
	耐凍害性	x	△	x	x
	透明性	透明	透明	白化	白化
水接触角 [°]		67	81	12	65
	制電性 [秒]	※2	※2	15	68

※1 塗膜表面に露出していない  
 ※2 180秒間では半減せず

【0034】

\*表1、2中の略号は、以下の化合物を示す。

- ・「t-BMA」：ターシャリーブチルメタクリレート
- ・「MAA」：メタクリル酸
- ・「2-HEMA」：2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・「MMA」：メチルメタクリレート
- ・「n-BMA」：ノルマルブチルメタクリレート
- ・「2-EHA」：2-エチルヘキシルアクリレート
- ・「n-BA」：ノルマルブチルアクリレート
- ・スノーテックスO：(商品名、日産化学工業(株)製)

- ・スノーテックス 20 : (商品名、日産化学工業 (株) 製)
- ・スノーテックス ZL : (商品名、日産化学工業 (株) 製)

**【0035】**

表 1 及び表 2 から明らかなように、実施例の塗膜は、耐汚染性 (耐カーボン汚染性及び耐屋外曝露汚染性) に優れ、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性を兼ね備えている。これに対して、比較例の塗膜は、耐汚染性、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性のバランス化は困難である。特に、比較例 1、2 の塗膜では塗膜表面に露出したコロイダルシリカの面積が小さくなり、耐汚染性が低位である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層構成にせずとも、優れた耐汚染性を発現し、且つ、透明性、耐候性、耐凍害性に優れた塗膜。

【解決手段】 共重合体を含む被覆成分と平均粒子径が 6 0 n m 以下のコロイダルシリカとを含有した塗膜であって、共重合体 1 0 0 質量部に対してコロイダルシリカを固形分含有量で 0 . 5 ~ 2 0 質量部含有し、塗膜表面に露出したコロイダルシリカが占める塗膜表面に対する面積を 3 5 % 以上とした。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-165711
受付番号	50400932870
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 6月 4日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目6番41号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	高橋 詔男
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	鈴木 三義
----------	-------

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	渡邊 隆
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特  
許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦



特願 2 0 0 4 - 1 6 5 7 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社